Ueber einige neue Farb- und Fällungsreaktionen der C=S Gruppe mit Schwermetallen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Benno Steiger

aus Kolomea (Polen).

Tag der Promotion: 16. Oktober 1935.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1935.

Dissertationsdruckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)

1935

377

Berichtigung.

Benno **Steiger** ; Phil. Diss. Berlin 1935

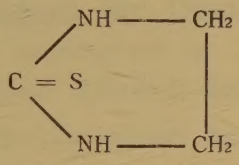
Ueber einige neue Farb- und Fällungsreaktionen der C = S Gruppe mit Schwermetallen.

Seite 15

statt . . . $C_2H_2N_2S_2$ ist zu setzen . . . $C_2H_4N_2S_2$

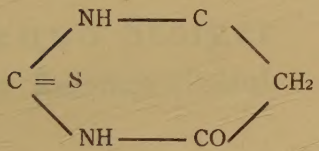
Seite 30

21) Aethylenthioharnstoff



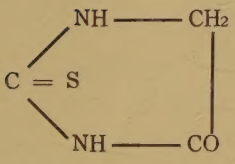
Seite 31

22) Thiobarbitursäure



Seite 31

23) Thiohydantoin



Ueber einige neue Farb- und Fällungsreaktionen der C=S Gruppe mit Schwermetallen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Benno Steiger

aus Kolomea (Polen).

Tag der Promotion: 16. Oktober 1935.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1935.

Dissertationsdruckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)

1935

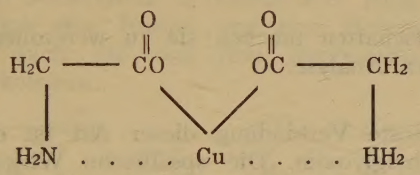
Referenten: Prof. Dr. Schlenk
Prof. Dr. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

A. Allgemeines.

Viele organische Verbindungen sind befähigt, mit anorganischen Schwermetallsalzen Komplexverbindungen einzugehen; entweder so, daß die Moleküle beider Verbindungen nur durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden, oder so, daß gleichzeitig Hauptvalenz- und Nebenvalenzbindung vorliegt. Nach H. Ley[1]) bezeichnet man solche Salze als Innerkomplexsalze. Beispiel einer solchen Verbindung ist das Kupfer(2)salz der Amidoessigsäure:



Die Bildung von Innerkomplexsalzen der Schwermetalle hat das Vorhandensein einer oder mehrerer saurer Atomgruppen zur Voraussetzung. Es ist nicht unbedingt nötig, daß diese Gruppe bereits vorher vorhanden ist, ihre Bildung kann auch erst bei der Reaktion erfolgen.

Zur Salzbildung befähigt sind u.a. die Gruppen:
COOH ; OH ; SH ; NOH; NH
Carboxyl; Hydroxyl; Sulfhydryl; Oxim; Imid.

Die meisten Innerkomplexsalze enthalten eine der angegebenen sauren Gruppen, während die Nebenvalenz von einem Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom ausgeht.

Ebenso wie bei den rein organischen Verbindungen tritt auch hier bevorzugte Bildung von 5 er und 6 er Ringen ein, deren große Beständigkeit durch eine ausgeglichene Verteilung der Valenzen bedingt sein muß. (Baeyer'sche Spannungstheorie). Hieraus ergibt sich, daß die beiden Arten der innerkomplexbildenden Gruppen oder Atome räumlich nahe bei einander sein müssen. Selbst anormale Wertigkeitsstufen können hierbei auftreten, wenn es die Stabilität des Ringes erfordert. So stellte z. B. G. A. Barbieri[2]) ein zweiwertiges Silbersalz der α—Picolinsäure her.

Durch den Einbau der Metalle in solche Innerkomplexverbindungen treten häufig charakteristische Aenderungen der ur-

[1]) „Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen" / 1911.
[2]) C. II. 2966/1933.

sprünglichen Eigenschaften ein. So ist durch die Mehrbelastung der Metallatome durch die Nebenvalenzen ihnen häufig die Möglichkeit genommen, in den ionisierten Zustand überzugehen; Innerkomplexsalze sind daher meistens Nichtelektrolyte. Jedoch hängt auch das von der Natur des entsprechenden Metalles ab.

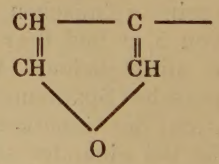
Bevorzugte Innerkomplexsalzbildner sind die Elemente der Nebengruppen des Periodischen Systems (mit Ausnahme von Mangan).

Durch die vollständige Absättigung der Nebenvalenzen ist den Metallen auch häufig die Fähigkeit der Hydratation genommen worden, so daß diese jetzt nicht mehr imstande sind, Wassermolekeln an sich zu klammern; die Verbindungen werden wasserunlöslich. Oft zeigen sie sogar betonte „organische" Eigenschaften, wie Löslichkeit in organischen Solventien, Sublimierbarkeit, Destillierbarkeit u. a. mehr, neben mehr oder minder ausgebildeten individuellen Eigenschaften, wie charakteristische Färbung, Färbungsvermögen, Fällung u. ä.

Diese Eigenschaften machen sie zu wertvollen Reagentien in der anorganischen Analyse.

Die bekannteste Verbindung dieser Art ist das schon lange bekannte Dimethylglyoxim. Die spezifische Wirkung dieser Verbindung für gewisse Metallsalze wurde empirisch gefunden.

Nachdem man später erkannt hat, daß es nur bestimmte Atomgruppen sind, die zur Innerkomplexsalzbildung vorhanden sein müssen, lag es nahe, durch schrittweise Substitution oder Veränderung der Molekülgröße die Empfindlichkeit der Verbindungen zu steigern, z. B. durch Ersatz der Methylgruppen im Dimethylglyoxim durch die Phenylreste. Unerwünschte Gruppen, wie etwa solche, die Wasserlöslichkeit bewirken, können gegen wasserunlösliche ersetzt werden. Andererseits kann man auf analoge Weise das Reagens wasserlöslich machen, was oft von Vorteil ist; so — um bei obigem Beispiel zu bleiben — durch Ersatz der beiden Methylgruppen durch Furilgruppen[3]):



diese Verbindung mit der intakten, nickelspezifischen Gruppe (s. unten) wasserlöslich machen.

Durch Molekülvergrößerungen oder durch Einführung stärker chromophorer Gruppen konnte oftmals Farbvertiefung erreicht werden.

[3]) A. B. Soule, Journ. Amer. chem. Soc. *47*, 981/1925.

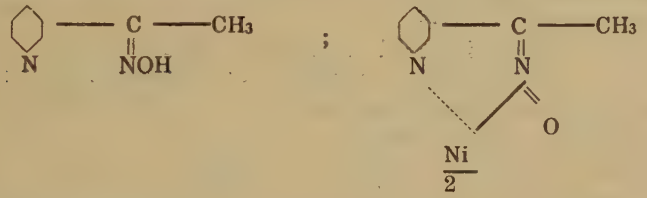
Wie ich am Beispiel des Rubeanwasserstoffs zeigen konnte, erreicht man auch eine Erhöhung der Empfindlichkeit und Spezifität, wenn die spezifische Gruppe zweifach in der Verbindung vorhanden ist.

Auf diesem empirischen Wege gelangte man zu organischen Reagentien, die neben ihrer oft sehr großen Empfindlichkeit auch weitgehende Spezifität gegenüber bestimmten Metallen zeigten. Ueber die spezifische Wirksamkeit von Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppen müssen besonders die grundliegenden Arbeiten von F. Feigl und Mitarbeitern[4]) erwähnt werden.

Als Beispiel hierfür seien genannt, die schon oben erwähnte nickelspezifische Gruppe:

$$— C(NOH) — C(NOH) —$$

wie sie im Dimethylglyoxim vorliegt. Bereits Tschugaeff[5]) wies nach, daß es bei dieser nickelspezifischen Reaktion lediglich darauf ankommt, daß ein Nickelatom in einem 5 er Ring von je einem Stickstoffatom durch eine Haupt- und eine Nebenvalenz gehalten wird; so zeigte auch die von ihm dargestellte Verbindung: 2, Pyridyl-methyl-ketoxim:



Nickelempfindlichkeit.

Weiter sei erwähnt die kupferspezifische Gruppe:

$$(OH)C_6H_4 \cdot C(NOH) —$$

wie sie z. B. in dem von F. Ephraim[6]) aufgefundenen Salicylaldoxim: $C_6H_4(OH)$. CHNOH vorliegt.

Wegen der meist außerordentlich hohen Empfindlichkeit dieser charakteristischen Reaktionen eignen sich diese Reagentien besonders gut zur Charakterisierung chemischer Verbindungen in der Mikrochemie.

Eine absolute Spezifität solcher Reagentien ist allerdings in der Regel nicht ohne weiteres vorhanden, da ähnliche Reaktionen häufig auch mit anderen Elementen und deren Homologen auftreten, so reagiert z. B. Diacetyldioxim in schwachsaurer Lösung außer mit Nickel auch mit Kobalt, Eisen (3), Palladium und nur unter Beachtung gewisser Kautelen ist die Nickelreaktion spezifisch. Durch Auswahl der Versuchsbedingungen lassen sich aber vielfach die

---

[4]) F. Feigl „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" II. Aufl., Leipzig 1935, dort weitere Literatur.

[5]) B. *39*, 3382/1906.

[6]) B. *63*, 1928/1930.

Reaktionen für einzelne Elemente so gestalten, daß sie eindeutig für diese sind.

Wie diese Arbeit aber zeigt, kann auch die allgemeine Reaktionsfähigkeit — besonders bei Thioharnstoff und seinen Derivaten — mit Schwermetallsalzen eingeschränkt werden, wenn in Gegenwart von Säure gearbeitet wird.

Theoretischer Teil.

B. Spezielles.

Typische Innerkomplexverbindungen liefern u. a. die Schwefelverbindungen Thiocarbamid, dessen Derivate ebenso das Diamid der Dithioxalsäure, Rubeanwasserstoff, über die im nachfolgenden berichtet sei.

Diphenylthiocarbazon (Dithizon)

$$C_6H_5 — N:N — C(S) — NH — NH\ C_6H_5$$

Diese bereits von E. Fischer und E. Besthorn[7]) dargestellte Verbindung liefert den meisten Schwermetallsalzen äußerst empfindliche Farbreaktionen, welche z. T. schon zum analytischen Nachweis vorgeschlagen wurden.

Dithizon kommt in zwei tautomeren Formen vor, in der Keto- und in der Enolform; in neutraler und saurer Lösung ist die Ketoform beständig, diese kann durch Zusatz von starken Basen in die Enolform umgewandelt werden.

Nach H. Fischer[8]),[9]) geben die Metalle: Cu, Tl, Zn, Cd, Hg, Sn··, Pb, Mn, Fe, Co, Ni mit Dithizon Farblösungen, die mit Wasser nicht mischbar, in einigen organischen Solventien wie CCl_4 ir jedem Verhältnis löslich sind.

Weiterhin reagieren die Platinmetalle, ferner Bi, Sb, Ag, Au; bei den Verbindungen der beiden letzten Elemente liegt wahrscheinlich keine Innerkomplexsalzbildung mehr vor.

Einige der oben genannten Metalle, wie Hg, reagieren sowohl in der Enol- (violett) wie auch in der Ketoform (orange). In neutraler Lösung reagieren die Metalle mit Dithizon je nach Beständigkeit ihrer entsprechenden Verbindung in der Keto- oder in der Enolform.

Die Färbungen liegen im allgemeinen zwischen orange und rotbraun. Nach H. Fischer[9]) verschieben sich die Färbungen der CCl_4-Lösung mit steigendem Atomradius der Metalle von violett über orange, gelb nach rot.

Ni, Co, Cu, Zn, Sn,	Ag, Au, Bi, Hg;	Cd, Pb, Tl,
violette Töne	orange Töne	rote Töne

[7]) A. *212*, 216/1881.
[8]) H. Fischer, Angew. Chem. *42*, 1025/1929. Mikrochemie, *8*, 319/1930.
[9]) H. Fischer, Angew. Chem. *47*, 685/1934.

Einige Beobachtungen über die Lage der Absorptionsspektra der Dithiozon-Metallverbindungen brachten das Ergebnis, daß, je edler das betreffende Metall ist, umso mehr eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem kurzwelligen Gebiet eintritt.

Bei gemeinsamem Vorkommen mehrerer mit Dithizon reagierender Metalle ist ein eindeutiger Nachweis nicht ohne weiteres möglich. Durch Variierung der Reaktionsbedingungen u. a. mittels Komplexbildung, Oxydation und P_H Aenderung gelang es, Dithizon zu einem brauchbaren analytischen Reagens zu machen. Weiter wurde festgestellt, daß die allgemeine Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung mit Schwermetallsalzen eingeschränkt werden kann, wenn in Gegenwart von Säure gearbeitet wird[10]).

Ein besonderes Anwendungsgebiet für Dithizon ist der Hg-Nachweis. Die beobachtete Erfassungsgrenze[11]) für Hg als $HgCl_2$ ist $\sim$ 0,25.10—8 g.

Die Empfindlichkeit des Dithizon für andere Metalle liegt in der Größenordnung von $\sim$ 4.10—8 g.

Diese Ultraempfindlichkeit, die z. T. noch die der spektralanalytischen Methoden übertrifft, ließ es nicht unmöglich erscheinen, daß selbst praktisch unlösliche Verbindungen, wie etwa HgS s. (experimentellen Teil) mit einem Löslichkeitsprodukt = 2.10 —49 g bis 4.10—51 g mit Dithizon farbige Lösungen geben, was auch tatsächlich zutraf[10]).

Selbst die freien Metalle sind imstande, mit Dithizon zu reagieren unter gleichem Farbumschlag, als wenn dieselben in Ionenform zugegen wären. Diese von mir gefundene Art der Oberflächenreaktion[10]) wurde von H. Fischer (loc. cit.) näher untersucht. Es ergab sich, daß die verschiedenen Elemente in Form von Metallen oder Legierungen verschieden ausgeprägte Reaktionsfähigkeit zeigen, so reagiert besonders leicht außer Hg, Pb sowohl als Metall, wie auch in Legierungen oder festen Verbindungen.

Es ließen sich mit Hilfe dieser Oberflächenreaktion in einem Messing noch 0,01 % Pb qualitativ nachweisen.

Im Betrieb eignet sich diese Methode zur raschen Unterscheidung von Pb-haltigem und Pb-freiem Messing, Anstrichstoffen wie Bleiweiß und Lithopone usw.

Da selbst wässrige Lösungen, die kurze Zeit mit den Metallen oder deren festen, unlöslichen Verbindungen in Berührung waren, mit Dithizon reagieren, wäre hier eine rein chemische Methode gegeben, um die quantitative Löslichkeit solcher Stoffe in reinem Wasser festzustellen.

Die Farbtiefe des in organischen Lösungsmitteln — wie CCl_4, $CHCl_3$, CS_2 — löslichen Dithizonreaktionsproduktes ist einmal von der Konzentration der Dithizonlösung, andererseits von der Konzen-

---

[10]) H. Wölbling u. B. Steiger, Angew. Chem. *46*, 279/1933.
[11]) F. Feigl, Mikrochemie *1*, 4/1923.

tration der Metallsalzlösungen abhängig. Da die Konzentration der angewandten Dithizonlösung — dank der starken Eigenfärbung der Verbindung — sehr gering gehalten werden kann (3 bis 20 mg pro Liter CCl_4) bleibt der Farbton des nachzuweisenden Metalls auch in sehr großer Verdünnung ziemlich unverändert.

Einschränkung der Reaktionsfähigkeit des Dithizon in Gegenwart von Säure, insbesondere zum eindeutigen Nachweis kleinster Quecksilbermengen.

Arbeitet man in saurer Lösung, so scheiden die Reaktionen von Ag, Zn, Cd, Sn.., Pb, Mn mit Dithizon aus. Durch Oxydation fallen die Farbreaktionen von Fe und Sn fort, da diese nur mit ihren 2-wertigen Formen auftreten. Mittels Komplexbildung mit Weinsäure lassen sich beispielsweise die Reaktionen von Sb und Bi verhindern. Hg liefert einen Farbumschlag der Tetrachlorkohlenstoffphase von grün nach orange, zuweilen, wenn Säurezugabe erst nachher erfolgt, tritt vorübergehend die violette Färbung der Enolverbindung auf. Die Erfassungsgrenze ist, wie erwähnt, $\sim$ 0,25 $.10^{-8}$ g Hg. als $HgCl_2$.

Selbst bei großen Konzentrationen beider Komponenten wurde indes nie ein Niederschlag beobachtet. Doch gelang es, die festen Dithizon-Hg-verbindungen durch Umsetzung des Dithizonnatrium-Enolates mit sauren Hg-salzlösungen zu erhalten. Wegen der Anwesenheit von Säure wurden die rotbraunen Flocken der Keto-Verbindung erhalten. In getrocknetem Zustande ist die Hg(2)-Verbindung in heißem Tetrachlorkohlenstoff etwas löslich. Verdünnte Säuren und Laugen sind auf die Hg-Verbindungen selbst beim Kochen ohne Einwirkung. Hohe Konzentrationen von Säure und Laugen führen Zersetzung herbei, Ammoniak ruft Schwarzfärbung hervor.

Die mit Dithizon hergestellten Farblösungen zeigen ein gleiches Verhalten. (Darstellung siehe experimentellen Teil).

Im Gegensatz zum Stock'schen Reagens, Diphenylcarbazid, erhält man mit Dithizon selbst noch in salzsauren Sublimatlösungen Reaktion. Es konnten noch 88 γ Hg als $HgCl_2$ bei Anwesenheit von 10 ccm 0,1 n HCl nachgewiesen werden. Bei Zusatz von rauchender HCl geht die Färbung des Hg-Dithizon schließlich wieder in grün über, ohne jedoch zerstört zu werden. Wird die hohe Säurekonzentration durch Verdünnen wieder herabgesetzt, so tritt beim Schütteln wieder Farbumschlag nach orange ein.

Störungen des Hg-Nachweises werden, wie schon H. Fischer[12]) bemerkte, besonders durch Sn, Sb, Bi, Cu, KCN und Edelmetalle verursacht; in saurer Lösung ist noch Rücksicht zu nehmen auf: Sn, Sb, Bi, Cu. Au, Pt-metalle. Von diesen kann Sn durch Oxydation unschädlich gemacht werden; Sb und Bi durch Komplexbildung mit Weinsäure.

[12]) Angew. Chem. *42*, 1025/1929.

Ag, Au und die Elemente der Platingruppe müssen für den Hg-Nachweis vorher durch Reduktion zu Metallen entfernt werden.

Für die Abscheidung von Au eignet sich Schweflige Säure, für die Abscheidung der Platinmetalle und des Silbers Kupferpulver.

Die Adsorption der Platinmetalle Pd, Pt, Os durch A-Kohle[13]) ist nicht zur Trennung von Hg brauchbar, da die verbleibenden Restkonzentrationen noch mit Dithizon Färbungen liefern.

Die Störung des Hg-Nachweises durch Kupfer läßt sich durch Ueberführung des letzteren in eine komplexe Ameisensäureverbindung vollständig aufheben. Hiernach gelingt es Hg-Mengen $< 0{,}01$ mg neben der 3— 4000-fachen Menge Kupfer einwandfrei nachzuweisen.

Fe, Co, Ni zeigen zweiwertig mit Dithizonlösung in Gegenwart von Säure eine nur schwache Eigenfärbung, die jedoch schon bei Anwesenheit von Spuren Hg überdeckt wird.

Das Versagen der Kupferreaktion bei Anwesenheit von 10 %iger Essigsäure, wie H. Fischer[13]) angibt, konnte nicht bestätigt werden; selbst in 50 %iger Essigsäure erhält man noch die äußerst empfindliche Färbung der Kupferdithizonverbindung, die allerdings bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hg eine Verfärbung annimmt, daher ist auch der indirekte Nachweis von Hg nach H. Fischer (l. c.) — durch Ausbleiben der Kupferreaktion bei Vorhandensein von Quecksilber — nicht brauchbar.

Ist neben Cu auch Fe, Ni, Co, Pt, Au vorhanden, so fällt man behufs Hg-Nachweis mit Kupferpulver, wobei Fe, Co, Ni in Lösung bleiben, Au und Pt aber zusammen mit Hg gefällt werden. Bei Behandlung des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure gehen Cu und Hg in Lösung.

Da die Hg-Dithizonfärbung durch Oxydationsmittel — wegen Bildung orangegelb gefärbter Oxydationsprodukte des Dithizons — gestört werden kann, so muß die Salpetersäure durch mehrmaliges, vorsichtiges Abdampfen mit HCl vertrieben werden.

Auch Ag gibt in saurer Lösung eine Gelbfärbung, die mit der Hg-Reaktion leicht zu verwechseln ist. Durch Schütteln mit KCNS-Lösung kann die Ag-Gelbfärbung zerstört werden (H. Fischer, l. c.)

Zur Abtrennung des Hg aus komplizierten Stoffen, z. B. aus anorganischen Gemischen, empfiehlt sich die bekannte Abscheidung auf Ag oder Cu als Amalgam.

Zur Isolierung aus organischen Substanzen verfährt man nach Stock-Cucuel-Köhle[15]): Fette verbrennt man, die mit flüssiger Luft gekühlten Verbrennungsgase enthalten alles Hg.

Zum Nachweis kleiner Hg-Gehalte in Luft hat sich die Adsorption des Hg durch eine Schicht von gekörntem Silikagel

---

[13]) H. Wölbing, Angew. Chem. *45*, 720/1932.
[14]) Wiss. Veröff. Siemens-Konz. *4*, II, 158/1925.
[15]) Angew. Chem. *13*, 187/1933.

bewährt; die von Lunge[16]) vorgeschlagene Absorption mittels 40- bis 50 %iger Salpetersäure in Zehnkugelröhren erwies sich bei einer Luftgeschwindigkeit von 120 Liter/h als nicht mehr brauchbar, während Silikagel noch bei 160 Liter/h wirksam war. Aus dem Silikagel läßt sich das Hg für seine Bestimmung durch Salpetersäure auslaugen.

Die Stabilität der Dithizonkomplexverbindungen gegen chemische Einflüsse ist verschieden.

Gegen Einwirkung von Schwefelwasserstoff sind die Mehrzahl der Verbindungen unbeständig, unter Zersetzung erfolgt Bindung der entsprechenden Sulfide.

Es wurde festgestellt, daß in schwach essigsaurer Lösung die Zinkdithizonfärbung gegen Schwefelwasserstoff beständig ist, während die Kadmiumverbindung unter Sulfidbildung zersetzt wird, was für die anorganische Analyse von Bedeutung ist (Ausführung Seite 23).

Die Metalle der Platingruppe reagieren auch in stark saurer Lösung mit Dithizon. Es tritt Entfärbung, bzw. Braun- bis Rosafärbung ein. Diese Reaktionen sind zwar äußerst empfindlich, jedoch nicht spezifisch und den bekannten Reaktionen mit Zinnchlorür und Thioharnstoff unterlegen.

In Anbetracht dieser und der schon länger bekannten Farbreaktionen einiger Platinmetalle mit Thiocarbamid und Rhodaniden lag es nahe, diese Reaktionsfähigkeit auf eine bestimmte Gruppe zurückzuführen.

Thioharnstoff gibt in salzsaurer Lösung mit Rutheniumsalzen[17]) beim Erwärmen eine intensive Blaufärbung, mit Osmiumsalzen[18]) eine intensive Rotfärbung. Aehnliche Farbreaktionen zeigen auch Allylthioharnstoff[17]) und Thiocarbanilid[17]) [19]).

Es war daher zu vermuten, daß der Farbeffekt auf eine $> C = S$ Gruppe, die ein- oder beidseitig an NH_2 oder NHR gebunden ist, zurückzuführen sei, zumal der stark chromophore Charakter dieser Gruppierung bekannt ist. (Vgl. Nachweis dieser $C = S$ Gruppe nach Tschugaeff durch Schmelzen mit Benzophenonchlorid[20]), wobei tiefblau gefärbtes Thiobenzophenon entsteht).

Demnach war zu erwarten, daß auch andere Verbindungen als Thiocarbamid und dessen Derivate mit Ru- und Os-Salzen Farbreaktionen zeigen. Ebenso war anzunehmen, daß bei mehrfacher Anwesenheit dieser wirksamen Atomgruppe in einem Molekül eine größere Empfindlichkeit eventuell auch Spezifität für eine Ionenart zu erreichen ist.

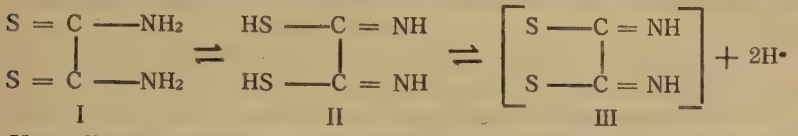
---

16) Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden.
17) S. C. Ogburn, jun. Journ. Amer. chem. Soc. *48*, II, 2493/1926.
18) L. Tschugaeff, C. r. Acad. d. scien. *167*, 235/1918.
Z. f. anorg. Ch. *148*, 65/1925.
19) L. Wöhler u. L. Metz, Z. f. anorg. Ch. *138*, 368/1924.
20) Berl. Ber. *35*, 2482.

Es wurde also zunächst die Verbindung Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) untersucht, da letztere für das Studium dieser C=S Reaktion besonders geeignet schien, weil es diese charakteristische Gruppe doppelt enthält.

$$H_2N - C(S) - C(S) - NH_2$$

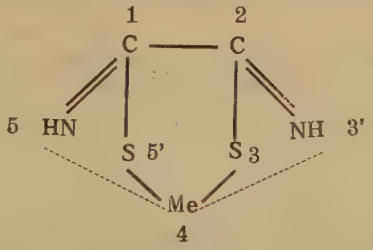
Betreffs Konstitution dieser Verbindung nimmt P. Ray[21]) in alkoholischer Lösung ein Gleichgewicht an, von sym. Dithiooxamid (I) und sym. Diimido-dithioxalsäure (II).



I II III

Von diesen Tautomeren verhält sich nur die Di-iminoform wie eine Säure. Nur diese Aci-Verbindung (II bzw. III) gibt die charakteristischen, farbigen, amorphen Innerkomplexsalze mit Co, Ni, Cu. Die gleichen Metallverbindungen entstehen auch aus stark ammoniakalischen Lösungen und sind dann — bereits ausgefällt — auch in verdünnten Säuren unlöslich.

Die Konstitution dieser Rubeate ist nach Pr. u. R. M. Ray[22]) folgende:



(Me = Cu, Co, Ni)

und besteht aus zwei 5er Ringen, die sich gegenseitig durchdringen:

a) 1,2,3,4,5
b) 1,2,3',4,5'

Reaktionen des Rubeanwasserstoffs in Gegenwart von Säure[23]).

Ru — Reaktion.

Wie zu erwarten war, reagierte Rubeanwasserstoff mit Rutheniumsalzen[24]) beim Kochen in salzsaurer Lösung unter Bildung einer tiefblauen, mit Wasser mischbaren Lösung, welche die Thioharnstoffblaufärbung an Empfindlichkeit erheblich übertrifft. In der

[21]) Z. f. analyt. Chem. *79*, 94/1930.
C. I, 100, 2020/1929.
[22]) Z. f. anal. Ch. *79*, 94/1930.
C. I, 100, 2020/1929.
Journ. Soc. chem. Ind. *3*, 118/1926.
C. II, 2158/1926.
[23]) H. Wölbling u. B. Steiger, Mikrochemie Bd. XV 295/1934.
[24]) Es kam eine wässrige, neutrale Ru (4) chloridlösung in Anwendung.

Kälte verläuft die Reaktion nur langsam; bei Zimmertemperatur trat der Farbumschlag beispielsweise erst nach Tagen ein. In Anwendung kam eine 0,2 %ige Lösung von Rubeanwasserstoff in Eisessig. (Fraenkel & Landau).

In konzentrierten Rutheniumsalzlösungen beobachtet man nach einiger Zeit Bildung eines schwarzblauen Niederschlages. Mit sehr geringen Ru-Mengen erhält man nur eine smaragdgrüne Färbung. Anwesenheit von Säure beschleunigt bereits bei Spuren den Farbumschlag nach Blau; in alkalischer Lösung tritt die Blaufärbung nicht ein.

Im Reagensglasversuch sind — bei Anwesenheit von 1 bis 2 Tropfen HCl — 0,2 γ Ru noch deutlich erkennbar. Bei noch stärkerer Verdünnung tritt die Blaufärbung beim Einengen auf dem Wasserbade ein; ein eventuell entstandener dunkler Niederschlag rührt von überschüssigem Rubeanwasserstoff her, der durch die blaue Lösung dunkel gefärbt ist.

Wie erwähnt, entsteht die blaue Lösung auch bei Säureabwesenheit, allerdings dann entsprechend langsamer. So z. B. bei Anwendung einer Lösung von Rubeanwasserstoff in Aethylalkohol oder Aether. Auch beim Kochen neutraler, wässriger Ru-salzlösung mit festem Rubeanwasserstoff erhält man die Farbreaktion.

Der Nachweis ist streng spezifisch und eindeutig für Ruthenium, da die anderen Platinmetalle keine Farbreaktionen liefern. Weiterhin ist der Nachweis von Ruthenium mit Rubeanwasserstoff viel empfindlicher als der mit Thiocarbamid oder Thiocarbanilid. Ueber das Verhalten der blauen Lösung ist noch zu berichten, daß Alkalien eine braune Verfärbung ergeben, die Lösung wird hellbraun; nach Zugabe starker Säure erscheint die blaue Farbe wieder.

Die blaue Lösung ist leicht mischbar mit Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Aethylessigester, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Für die Frage der Konstitution der bei der Umsetzung zwischen Rutheniumsalzen und Rubeanwasserstoff entstehenden Verbindungen dürfte die Feststellung von Belang sein, daß Tetramethylrubeanwasserstoff[25]) mit Ru-Salzen nicht mehr reagiert, ebenso wenig wie Dibenzylidendithiooxamid[26]).

Weiter ist zu berücksichtigen, daß sowohl die beschriebene Ru-Reaktion, wie auch die Fällung der Platin- und Palladiumsalze mit Rubeanwasserstoff (siehe unten) nicht momentan erfolgt, sondern, daß eine gewisse Zeit zur Umsetzung erforderlich ist. Diese Beobachtungen ließen vermuten, daß es sich um innerkomplexsalzartige Verbindungen handeln könne, zumal die aus salzsaurer Lösung gefällten Verbindungen nur Spuren Chlor enthalten und somit keine Additionsverbindungen darstellen.

---

[25]) Dargestellt aus Rubeanwasserstoff + Dimethylamin in alkohol. Lösung.
[26]) Ephraim, B. *24a*, 1026.

Reaktionen von Rubeanwasserstoff mit Palladium- und Platinsalzen.

Bei den weiteren Untersuchungen zeigte es sich, daß von den übrigen Elementen der Platingruppe noch Palladium und Platin empfindliche Fällungsreaktionen mit Rubeanwasserstoff in Gegenwart von Säure geben. Bei Iridium- und Rhodiumsalzen konnten keine bemerkenswerten Reaktionen beobachtet werden. Osmiumsalzlösungen zeigen mit Rubeanwasserstoff keine wesentliche Farbveränderung, bei größeren Mengen färbt sich beim Ausschütteln mit Essigsäureäthylester dieser braun.

Versetzt man eine Palladiumchlorürlösung mit einer Lösung von Rubeanwasserstoff in Eisessig, so entsteht ein dunkelroter Niederschlag, der aus kleinen seidenglänzenden Nadeln besteht.

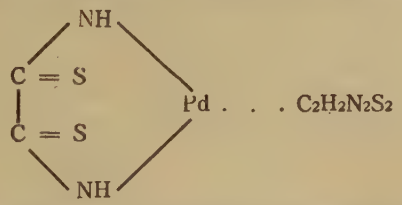
Bei Anwesenheit von HCl fällt ein feuerroter ebenfalls seidenglänzender Niederschlag; nach kurzem Stehen ist die Fällung quantitativ. Beide Formen zeigen völlig gleiche Reaktionen, sind also identisch.

Dieses Palladiumsalz scheidet sich nach 12 Std. langem Stehen in langen, wohlausgebildeten roten Nadeln (bis 6 mm) ab, wenn man in Abwesenheit von Säure zur neutralen Palladiumchloridlösung in der Siedehitze alkoholische Rubeanwasserstofflösung zugibt. Es entsteht im Moment des Zusammengießens eine Gelbfärbung, die in Essigsäureäthylester löslich ist, während der Palladiumniederschlag darin fast unlöslich ist.

Sein Pd-Gehalt beträgt 30 %. Das entspricht dem Pd-Gehalt einer Verbindung von der Zusammensetzung: $C_2H_2N_2S_2Pd + 1$ Mol Rubeanwasserstoff (30,9 % Pd).

Das dem Palladiumsalz analoge Platinrubeat: $C_4H_4N_4S_4Pt$ + 1 Mol Rubeanwasserstoff hätte einen Platin-Gehalt von 35,9 %. Der Platingehalt der Verbindung wurde zu 36,7 % gefunden.

Da nun in saurer Lösung zweifelsohne nur die Thioketoform vorherrschend ist, (vgl. Seite 13 Form I) so muß für das Palladiumsalz die folgende Konstitution angenommen werden:

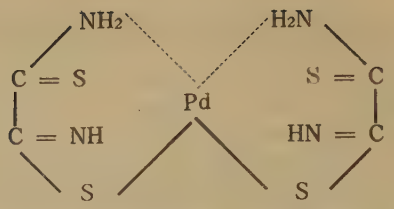


Nach F. Feigl[27]) dürfte in essigsaurer Lösung der Rubeanwasserstoff als Halbaci-Form vorliegen:

$$H_2N - C(S) - C : (NH) - SH$$

so daß möglicherweise die etwas dunklere Nuance des Palladiumrubeates das Innerkomplexsalz dieser Halbaci-Form darstellt:

[27]) Freundliche Privatmitteilung,
„Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", Leipz. 1935.



Da der Palladiumniederschlag, der auch unter Eiskühlung eintritt, nicht voluminös ist, eignet er sich gut zur gravimetrischen Bestimmung kleiner Palladiummengen. Das Auswaschen geschieht mit konzentrierter und anschließend verdünnter HCl, worin er vollkommen unlöslich ist. Nach 3 std. Trocknen bei 110° kann er zur Wägung gebracht werden. Als sehr praktisch erwiesen sich bei diesen Arbeiten die Mikrogooch-Tiegel. Anwesenheit von Ruthenium stört nicht; zur Palladiumbestimmung zentrifugiert man den roten Niederschlag ab, die überstehende Flüssigkeit zeigt nach Erwärmen Ruthenium durch seine Färbung an. Die dann meist smaragdgrüne Färbung der Rutheniumlösung wird beim Ausschütteln mit Essigester blau.

Das Palladiumsalz wird auf dem Filtertiegel an der Luft bald braun, beim Auswaschen mit Wasser gelb, bei Zugabe eines Säuretropfens oder beim Anblasen mit Säuredämpfen wieder rot.

Beim trocknen Erhitzen tritt Zersetzung unter SO_2-Entwicklung ein; der Rückstand besteht aus metallischem Palladium.

Reaktionen des Palladiumsalzes siehe experiment. Teil.

Die Empfindlichkeit der Pd-Reaktion läßt sich noch bedeutend erhöhen durch Arbeiten mit Seidenfaden, Kapillare[28]) oder als Tüpfelreaktion nach F. Feigl auf weißer Porzellanplatte bzw. auf Rubeanwasserstoffgelatine[29]).

Reaktion mit Platinsalzen.

Versetzt man eine Platinchlorwasserstofflösung mit Rubeanwasserstofflösung, so entsteht zuerst eine tiefrote Färbung, die bald braunrote, amorphe Flocken abscheidet; die überstehende weinrote Flüssigkeit enthält noch Platin und ist in Essigester löslich.

Bei Gegenwart von HCl entsteht nach vorübergehender Rotfärbung eine Ausfällung kleiner rotvioletter seidenglänzender Nädelchen mit grünem Schimmer an den Flächen. Nach ca. 3 Std. Absitzen in der Wärme ist die Fällung quantitativ. Es ist hierbei etwa 6-facher Ueberschuß des Fällungsmittels nötig, die Lösung zeigt dann nur noch die Eigenfärbung der Rubeanwasserstofflösung. Größere Kristallnadeln — wie beim Palladiumsalz — erhält man bei Anwendung alkoholischer Rubeanwasserstofflösung in Gegenwart von HCl in der Wärme, die Kristalle bilden sich dann nach etwa 24 Std.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure erhält man nur eine amorphe Fällung.

[28]) Z. anal. Ch. *79*, 94/1930.
[29]) Winkelmann, Mikrochemie, *10*, 437/1931.
12, 127/1932.
Mikrokosmos *26*, 27/1933.

Die Fällung tritt auch mit anderen komplexen Platinsalzen ein, z. B. mit SO_2-haltigen Platinsalzlösungen.

Fällt man die salzsaure Platinsalzlösung unter Eiskühlung, so tritt nur die tiefrote Färbung auf, die Fällung dagegen wird außerordentlich verzögert (ca. 3 Std.). Das Palladiumsalz fällt unter gleichen Bedingungen fast sofort quantitativ.

Das Silberrubeat[30]) und wie im Laufe dieser Arbeit auch gefunden wurde, das Thalliumsalz des Rubeanwasserstoffs gehen nach kurzem Stehen in die Sulfide über.

Bemerkenswert ist, daß die dem Rubeanwasserstoff analoge Verbindung, Monothiooxalsäurediamid[31]) $H_2N—C(O)—C(S)—NH_2$ mit den Platinmetallen keinerlei Färbungen und spezifische Fällungen mehr gibt; auch Thiacetamid zeigt keine Reaktion mehr.

Es scheint also die Gruppe $\diagup C = S \diagdown NH_2$ allein zur Erzielung des Farbeffektes mit Osmium- und Rutheniumsalzen nicht zu genügen, die vierte Valenz muß jedenfalls an N gebunden sein.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die S-Atome des Rubeanwasserstoffs durch Se zu ersetzen, denn es konnte erwartet werden, daß das Homologe ev. Farbvertiefung bewirken würde. Nach dem Schema:

$$(CN)_2 + 2H_2Se = NH_2C(Se)—C(Se)—HN_2$$

wurde Selenwasserstoff unter Ausschluß von Luft im N—Strom in eine eisgekühlte cyankalische Kupfersulfatlösung geleitet, wobei nach ca. ½ Std. gelbe Kristalle ausfielen (ev. Bildung die dem Flaveanwasserstoff entsprechende Verbindung). Diese wurde aber sofort in Berührung mit organischen Stoffen, wie Papier, Haut etc. wie auch beim Absaugen an der Luft schwarz. Bei Zimmertemperatur gingen sie in Lösung; aus dieser Lösung konnte mit Alkohol ein weißes Pulver gefällt werden, welches, im Stickstoffstrom filtriert, weiß blieb.

Dieses Pulver war in Wasser leicht löslich, reagierte nicht mit Ni,Co. Bei Säurezugabe erfolgte Abscheidung von rotem Selen. Es löste sich farblos in Ammoniak und Alkalien, die ebenfalls bei Säurezugabe rotes Selen abschieden.

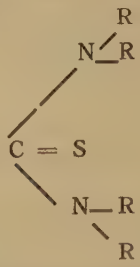
Auf die Fingernägel oder Haut gebracht, erzeugte es schwarze Flecken von widerlichem Geruch. Oberflächlich löste es auch etwas Nagelhaut. Weitere Versuche mit dieser Selenverbindung wurden nicht unternommen.

Ueber die ruthenium- und osmiumspezifische Gruppe in organischen Schwefelverbindungen[32]).

Mit Ausnahme des Rubeanwasserstoffs wurde keine Schwefelverbindung weiter aufgefunden, die diese intensiv farbigen Lösungen

[30]) Pr. u. R. Ray, C. II, 2158/1926.
[31]) Weddige, Journ. pr. Ch. [2], 9. 137.
[32]) B. Steiger, Mikrochemie, Bd. XVI 193/1934.

mit Ruthenium- oder Osmiumsalzen zeigte, wenn die C = S Gruppe nicht folgendermaßen im Molekül angeordnet war:



R (R = H, Alkyl, Aryl, NHR_1)

Im Rubeanwasserstoff scheint durch die gegenseitige Bindung zweier solcher —C(S)—NH_2 -Gruppen eine ähnliche spezifische Anordnung erzielt worden zu sein.

In diesem Abschnitt der Arbeit versuchte ich die näheren Bedingungen für diese Farbreaktionen kennen zu lernen — einmal im Hinblick auf eine mikrochemische Auswertbarkeit — andererseits um festzustellen, ob es nicht umgekehrt möglich ist, Rutheniumbzw. Osmiumsalze als Reagens auf gewisse organische Schwefelverbindungen bestimmter Konstitution zu verwenden, um somit einen schnellen Einblick in den Aufbau der Verbindung zu erhalten.

Es wurde gefunden, daß bei teilweiser, oder vollständiger Substitution des Thiocarbamids durch Aryl- oder Alkylgruppen die Empfindlichkeit gegenüber Rutheniumsalzen erhalten bleibt, während sie — wenn man lediglich in saurer Lösung arbeitet — für Osmiumsalze verschwindet[33]).

Führt man die Reaktionen in gleichzeitiger Anwesenheit von Stannochloridlösungen aus, so entstehen auch bei Osmiumsalzen intensiv gefärbte — meist braun bis rote, Fällungen bzw. Lösungen. Da andere Reduktionsmittel diese Reaktionen nicht zeigen, ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Komplexsalzbildung handelt.

Dagegen geben Thiosemicarbacid, wie auch alle seine untersuchten Derivate, sowohl mit Ruthenium- als auch mit Osmiumsalzen intensive Färbungen, selbst bei stark verdünnten Lösungen.

Die ringförmigen, diese Atomgruppierung enthaltenden Verbindungen, die untersucht wurden, gaben lediglich mit Rutheniumsalzen farbige Lösungen.

Die Ausführung der Reaktionen erfolgt in salzsaurer Lösung, falls die Verbindung darin unlöslich, unter Zusatz von Eisessig. Die Färbungen sind teils mit Wasser mischbar, zum Teil mit organischen Solventien ausschüttelbar. Die Stabilität der Lösungen wird oft durch Zugabe starker Säure erhöht.

Allerdings zeigt z. B. sym. Tetramethylthioharnstoff, welcher kein bewegliches Wasserstoffatom mehr besitzt, noch große Empfindlichkeit gegenüber Rutheniumsalzen (0,13 γ) (Erfassungsgrenze).

Vermutlich tritt hierbei, da Säure zugegen ist, Verseifung einer oder mehrerer Methylgruppen ein. Tetramethyl-pseudo-thioharnstoff dagegen zeigt keine Reaktion mehr.

---

[33]) Die Versuche wurden ausgeführt mit $RuCl_4$ und mit K_2OsCl_6.

Viele dieser farbigen Lösungen schlagen bei Zugabe von Ammoniak im Ueberschuß in die Komplementärfarbe um, ein Vorgang, welcher meist reversibel ist, da bei erneuter Säurezugabe die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt werden kann, was auf das Vorhandensein einer stabilen Enolform hindeutet. Mit Alkalilaugen tritt meist Zersetzung der Lösungen ein.

Die nachstehend beschriebenen Verbindungen geben alle mit Rutheniumsalzen mehr oder weniger empfindliche charakteristische Färbungen; eine Ausnahme bildet die Verbindung: Hydrazobisthiocarbamid[34])

$$H_2N—C(S)—NH—NH—C(S)—NH_2$$

die weder mit Ruthenium- noch Osmiumsalzen Reaktion zeigt. Das aus dieser Verbindung durch Ammoniakabspaltung entstehende Dithiourazol (s. experiment. Teil) reagiert jedoch wieder mit Rutheniumsalzen.

Einige der im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden schon von S.C. Ogburn, jun. (l. c.) auf ihre Brauchbarkeit als Reagentien für die Gruppe der Platinmetalle untersucht. Ogburn erhielt, da er in neutraler wässriger oder alkoholischer Lösung arbeitete, verschiedentlich andere Färbungen und Reaktionen.

Die Versuche mit den Thioharnstoffen und den anderen Verbindungen wurden, wie erwähnt, meist in stark salzsaurer Lösung ausgeführt, manchmal trat die Färbung erst bei Zusatz von rauchender HCl ein (sym. Diphenylthioharnstoff), obwohl gerade bei dieser Verbindung leicht eine Spaltung mit rauchender Salzsäure in Triphenylguanidin und Phenylsenföl erfolgt. Mit Rutheniumsalzen reagiert jedoch weder Triphenylguanidin noch Phenylsenföl, demnach muß die starke Säure hier erst die Umwandlung in die Thiotektoform bewirken, welche dann mit Rutheniumsalzen reagiert.

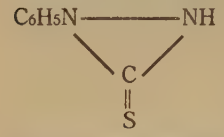
Eine ähnliche empfindliche Wirkung gegenüber Wismutsalzen haben J. V. Dubsky und A. Ocac[35]) und andere Mitarbeiter bei verschiedenen organischen Schwefelverbindungen gefunden, wie Thiocarbamid, Aethylen-, Phenyl,- Phenethidin- o und p Tolyl- und Diphenylthiocarbamid, mit verschiedenen Thiazolen sowie einigen Dithiocarbamaten. Diese Verbindungen geben mit Bi-Salzen gelbe bis rote Lösungen oder Fällungen, die jedoch nicht wismutspezifisch sind.

Nach Dubsky[36]) müßte die Verbindung Phenylsulfocarbizin[37]) nach der Formulierung von E. Fischer und E. Besthorn analog dem Thioharnstoff mit Wismutsalzen reagieren.

---

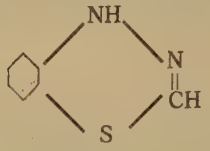
[34]) Freund u. Imgart B. *28*, 946.
[35]) Ztschr. anal. Ch. *95*, Bd. 267/1934.
96, 412/1934.
[36]) *98*, 184/1934.
[37]) A. *212*, 326/1882.

Phenylsulfocarbizin Formul. n. E. Fischer



I

Wegen der negativen Reaktion hält Dubsky die folgenden Konstitution für wahrscheinlicher:



II

Da aber in saurer Lösung Reaktion mit Rutheniumsalz erhalten wird, scheint bei größerer Wasserstoffionkonzentration doch Form I zu überwiegen.

Während Thioharnstoff und seine Derivate mit Ru-salzen blaue, Thioharnstoff mit Os-salzen rote Farblösungen geben, zeigen die Verbindungen dieser Metalle mit Thiosemicarbazid und seinen Derivaten meist umgekehrte Färbungen. (Ev. Farbvertiefung infolge Anwesenheit schwererer Molekülgruppen). Einige besondere Reaktionen zeigt das Thiosemicarbazid:

$$NH_2—NH—C(S)—NH_2$$

Diese Verbindung in konzentrierter HCl gelöst, gibt beim Erwärmen mit Rutheniumsalzen zuerst tiefrote Lösungen, die beim weiteren Kochen plötzlich grün werden. Die Färbungen werden durch Ammoniak im Ueberschuß zerstört. Läßt man die zuerst entstandene rote Lösung an der Luft stehen, so wird sie bald grün.

Mit Osmiumsalzlösungen gibt Thiosemicarbazid in konzentrierter HCl keinerlei Färbung, bei Zugabe von Ammoniak im Ueberschuß entstehen hellblaue Lösungen, die ausätherbar sind.

Die wässrige blaue Lösung verblaßt beim Stehen an der Luft nach einigen Minuten vollkommen, kommt aber beim Umschütteln wieder intensiv zum Vorschein. Dieser Vorgang läßt sich einige Male wiederholen. (Ev. Autoxydation der Lösung). Bei Zusatz von HCl zur blauen Lösung wird diese gelb, auf wiederholten Ammoniakzusatz wieder blau.

Interessant und von besonderer Empfindlichkeit sind die Reaktionen der drei folgenden Isomeren der Diphenylthiosemicarbazide:
1,4 Diphenylthiosemicarbazid

$$C_6H_5NH—NH—C(S)—NH—C_6H_5 \qquad I$$

2,4 Diphenylthiosemicarbazid

$$C_6H_5NH—C(S)—N(NH_2)C_6H_5 \qquad II$$

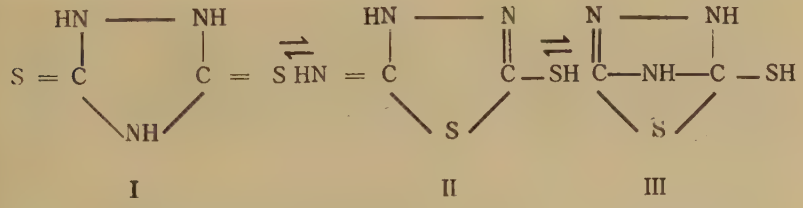
α — Diphenylthiosemicarbazid (Schmelzpunkt 139° C.).

$$C_6H_5NH—N=C(SH)—NHC_6H_5 \qquad III$$

Da auch die Verbindung III mit Rutheniumsalzen reagiert, muß angenommen werden, daß in saurer Lösung eine Umlagerung in eine der beiden anderen Formen erfolgt.

Die Erfassungsgrenze, welche bei diesen Verbindungen besonders groß ist, beträgt ca. 2.10^{-8} g Ru.

Die schon erwähnte ringförmige Verbindung, das Dithiourazol n. Freund (3 Thiol-3,5-endoimino-2,3-dihydro-4,1-thiobiazol (III) reagiert lediglich in neutraler, wässriger Lösung mit Ru-salzen unter Bildung einer blauen Lösung, die auf Ammoniakzusatz mißfarben wird. Die Konstitution dieser Verbindung ist noch nicht restlos aufgeklärt und kommt für diese wahrscheinlich eine der folgenden Formulierungen in Frage[38]). Es spielt hierbei auch eine Rolle, mit welcher Form des Hydrazobisthiocarbamids man die Ringschließung vornimmt.



I II III

[38]) Sh. L. Janniah u. P. C. Guha, Journ. Amer. chem. Soc. *52*, 4860/1930.

Experimenteller Teil.

Dithizon:

Diese Verbindung wurde zuerst nach der Vorschrift von E. Fischer[7]) dargestellt, später ein käufliches Präparat (Merck) verwendet.

Die Reaktionen der Metallsalzlösungen wurden durch Schütteln mit einer verdünnten Auflösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt.

Die Konzentration der Dithizonlösung betrug 6 bis 20 mg im Liter CCl_4. Die Lösung zeigt hierbei noch eine ziemlich starke grüne Färbung. 25 mg im Liter würde einer Lösung von — 0,000 001 Mol/Liter entsprechen. Es ist zu beachten, daß diese Lösungen selbst in peinlich gesäuberten dunklen Gefäßen nicht länger als ca. 2 Wochen haltbar sind.

Dithizon als spezifisches Reagens mit hoher Empfindlichkeit zum Nachweis kleinster Quecksilbermengen.

Die Dithizon-Hg-Reaktion tritt in saurer Lösung auf und wird von den meisten Komplexbildnern nicht verhindert, selbst Merkuricyanid gibt die Reaktion, dagegen bleibt sie in jodidhaltigen Lösungen aus.

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis kleinster Hg-mengen erfolgt die Ausführung auf Tüpfelplatten, indem man 2 Tropfen Dithizonlösung zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung gibt; nach Umrühren und Verdampfen nimmt man mit Tetrachlorkohlenstoff auf. Es erscheint jetzt eine Orangefärbung, welche beim Anblasen mit HCl-dämpfen bestehen bleibt. Zur kolorimetrischen Hg-Bestimmung verwendet man Dithizonlösungen von 6 mg/Liter, deren Menge man so bemißt, daß einerseits die Orangefärbung an Tiefe nicht mehr zunimmt, andererseits kein Farbumschlag durch Ueberschuß der grünen Reagenzlösung eintritt.

Für die kolorimetrische Bestimmung minimaler Hg-Mengen wurden für Vergleichszwecke angesäuerte Bichromatlösungen gleicher Farbtiefe verwendet, die längere Zeit haltbar bleiben.

Mit Hilfe einer verdünnten Dithizonlösung gelang es in Schwefelproben, die aus einer Fumarole der Liparischen Inseln stammte, Hg-Spuren nachzuweisen. Es handelte sich im Gehalte von 10^{-5} bis 10^{-6} % Hg.

Der staubfein gepulverte Schwefel wurde mit Bromwasser behandelt und das Filtrat nach Fortkochen des Broms mit Dithizonlösung geschüttelt.

Darstellung der festen Hg (2) Dithizonverbindung.

a) Eine warmgesättigte Dithizonlösung in konzentrierter Natronlauge wird nach vorherigem Filtrieren über Asbest in die berechnete Menge einer salzsauren Sublimatlösung unter Rühren eingegossen. Aus der stets sauer zu haltenden Lösung scheidet sich das Hg—Salz in braunroten Flocken ab.
b) Die Darstellung durch Eingießen in wässrige neutrale Sublimatlösung und anschließendes Ansäuern empfiehlt sich nicht, da hierbei die Verbindung nicht rein erhalten wird, infolge Einschließens kleiner HgO-Teilchen.

Das getrocknete Quecksilbersalz schmilzt im Wasserstrahlvakuum bei etwa 146° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur zersetzt.

Nachweis von Hg neben Cu durch Maskierung des Kupfers.

Der Nachweis von Hg-Mengen < 0.01 mg neben der etwa 3—4 000 fachen Menge Cu wurde auf folgende Weise erzielt: Man versetzt die erforderlichenfalls zuvor neutralisierte kupferhaltige Lösung mit 95 %iger Ameisensäure bis zur deutlich sauren Reaktion und gibt dazu eine Lösung von Dithizon. Die CCl_4-Phase zeigt beim Schütteln eine hellrosa Färbung, die bei Anwesenheit von Spuren Hg hellgelb bis orange erscheint. Die Färbungen beider sind so verschieden, daß ein Irrtum ausgeschlossen ist.

Nachweis von Zink neben Cadmium durch Behandeln der Dithizonverbindungen beider Metalle mit Schwefelwasserstoff.

Schüttelt man die Zink und Cadmium enthaltende Tetrachlorkohlenstoffphase mit Schwefelwasserstoffwasser, so tritt Zersetzung der Cd-Verbindung ein und es flockt gelbes CdS aus. Der Zinksalzkomplex dagegen ist gegen H_2S beständig, eine hinterher noch vorhandene Rosarotfärbung kann also nur noch vom Zn herrühren.

Rubeanwasserstoff:

Die Verbindung wurde zuerst nach dem Schema:

$$(CN)_2 + 2H_2S = NH_2—C(S)—C(S)—NH_2$$

dargestellt, durch Einleiten von H_2S in gekühlte cyankalische Kupfersulfatlösung. Später wurde mit der käuflichen Verbindung gearbeitet (Fraenkel u. Landau).

Für die Versuche kam eine 0,2 %ige Lösung von Rubeanwasserstoff in Eisessig zur Anwendung. Das Handelspräparat wird in der Wärme in Eisessig gelöst und von geringen schwarzen Flocken abfiltriert. Die Lösung ist auch nach längerem Stehen verwendbar und wird durch Salzsäure (auch nicht durch rauchende) und Laugen nicht verändert, durch Salpeter- oder Phosphorsäure getrübt infolge Schwefelabscheidung. Die salzsaure Rubeanwasser-

stofflösung erfährt bei Wasserstoffperoxydzugabe Trübung und Rosafärbung, die bald einen weinroten Niederschlag abscheidet.

Rutheniumreaktion mit Rubeanwasserstoff:

Kocht man eine Ru-Salzlösung mit Rubeanwasserstoff in Eisessig, so entsteht bald eine je nach der Konzentration der Ru-Lösung, hell- bis schwarzblaue, mit Wasser mischbare Lösung. Die Reaktion wird durch HCl-Anwesenheit beschleunigt.

Im Reagensglasversuch sind — bei Anwesenheit von 1 bis 2 Tropfen HCl — noch 0,2 γ Ru deutlich erkennbar.

Der Nachweis ist streng spezifisch für Ruthenium, da die anderen Platinmetalle keine mit Wasser mischbaren Farblösungen geben.

Reaktion von Rubeanwasserstoff mit Palladiumsalzen.

Wie erwähnt, fällt das Palladorubeat, wenn man Rubeanwasserstoff zu einer Palladium(2)chloridlösung gibt; der sonst dunkelrote kristallisierte Niederschlag wird bei Gegenwart von HCl feuerrot. Derselbe ist mit gelber Farbe in Laugen und Ammoniak löslich, mit Säuren daraus wieder fällbar. Die alkalische Lösung ist organischen Lösungsmitteln nicht ausschüttelbar. In starken Säuren ist der Niederschlag unlöslich, in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löslich, fällt jedoch beim Verdünnen wieder aus. Salpetersäure ruft Zersetzung hervor. In gelbem Schwefelammonium löst sich das Palladiumsalz mit intensiv roter Farbe und kann mit Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt werden; mit Chlorwasser tritt oberflächlich Gelbfärbung, jedoch ohne Lösung, ein.

Der Niederschlag enthält nur Spuren Chlor.

Reaktion von Rubeanwasserstoff mit Platinsalzen.

Von ganz ähnlicher Art ist das Platinrubeat, welches in Abwesenheit von Salzsäure mit Rubeanwasserstoffsäure in Form rotbrauner, amorpher Flocken fällt.

Ist Salzsäure zugegen, so kommt es nach vorübergehender Rotfärbung zur Ausfällung kleiner, rotvioletter Nädelchen. Aus schwefelsaurer Lösung fällt das Platinsalz amorph.

Wie die Palladiumverbindung ist auch diese in Alkalien und Ammoniak mit braungelber Farbe löslich und auch mit Säuren daraus wieder fällbar. In verdünnten und konzentrierten Säuren ist der Niederschlag unlöslich. Eine Ueberprüfung des Verhaltens gegen organische Solventien zeigte ziemlich leichte Löslichkeit in Methyl- und Aethylalkohol, geringere in Essigsäureäthylester und Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether.

Fällt man das Platinsalz aus salzsaurer, eisgekühlter Lösung, so tritt nur die tiefrote Färbung ein, die Fällung selbst wird außerordentlich verzögert. Das Palladiumsalz fällt unter den gleichen Bedingungen fast augenblicklich quantitativ.

Darstellung der Verbindung: Monothiooxalsäurediamid. Reaktionsverlauf:

1) $C_2H_5O—C(O)-C(O)-OC_2H_5 + HNH_2 \longrightarrow C_2H_5O—C(O)—C(O)—NH_2$
Diäthylester der Oxalsäure $\longrightarrow$ Oxaminsäureäthylester

2) $C_2H_5O—C(O)-C(O)—NH_2 \xrightarrow{P_2S_5} C_2H_5O—C(O)—C(S)—NH_2$
Monothioxamäthan

3) $H_2N—C(S—C(O)—OC_2H_5 + HNH_2 \longrightarrow H_2N—C(S)—C(O)—NH_2$
Diamid der Monothiooxalsäure

Die Darstellung des Oxaminsäureäthylesters (Oxamäthans) wurde nach Weddige[39]) ausgeführt.

Zu einer Lösung von Oxalsäurediäthylester im 2 bis 3 fachen Volumen Alkohol gibt man allmählich eine Lösung von 1 Mol NH_3 in Alkohol. (Dargestellt durch Einleiten von NH_3—Gas in eisgekühlten Alkohol, bis zur gewünschten Gewichtszunahme). Nach einigen Minuten scheidet sich Oxamäthan in derben Kristallen ab; sie wurden aus heißem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 114—115°.

Zur zweiten Umsetzung, der Austausch eines Sauerstoffatoms gegen Schwefel wurde nach der Vorschrift von Reißert[40]) gearbeitet : 25 g Oxamäthan werden in 250 ccm Toluol gelöst und zur Lösung gepulvertes Phosphorpentasulfid im Ueberschuß zugesetzt. Das Gemisch wird 3 Std. unter Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Nach dreimaligem Umkristallisieren stimmt der Schmelzpunkt zu 63°. Monothioxamäthan stellt dünne, gelbe Nadeln dar.

Der Ersatz der Aethoxygruppe durch die Gruppe NH_2 wurde wiederum mit alkoholischem Ammoniak vorgenommen[41]). Monothioxamäthan wurde zu diesem Zweck in Alkohol gelöst und dazu eine alkoholische Ammoniaklösung im etwa 2 fachen Ueberschuß gegeben.

Nach ca. 10 Minuten bildeten sich kleine, gelbe, verfilzte Nadeln, die abfiltriert wurden. Schmelzpunkt: 108° C.

Darstellung von Dibenzylidenthiooxamid:

n. Ephraim[42]) kocht man 1 g Rubeanwasserstoff mit 9 g Benzaldehyd in einem Rundkolben mit langem Steigrohr, bis kein Wasser mehr entweicht. Nach ca. 1 ½ Std. wird der schwarze Rückstand abgesaugt und zur Reinigung mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Gelblichweiße Nadeln. Schmelzpunkt 209°.

Versuch der Darstellung des Diimids der Diselenoxalsäure.

Selenwasserstoff[43]), welches durch Auftropfen von 4 n HCl auf gepulvertes Alumiumselenid im Stickstoffstrom erhalten wurde, wurde in eine gekühlte, cyankalische Kupfersulfatlösung geleitet. Das erhaltene (im theoretischen Teil Seite 17 näher beschriebene)

---

39) Journ. pr. Chem. (2) 10. 196/1874.
40) B. *37*. 3721.
41) Weddige, Journ. pr. Ch. [2], 9. 137.
42) B. *24a*, 1026.
43) Moser u. Doktor Z. f. anorg. Ch. *118*, 284/1921.

Produkt zeigte jedoch keinerlei charakteristische Reaktionen, daher wurden die Versuche nach dieser Richtung hin nicht weiter fortgesetz

Untersuchung verschiedener Schwefelverbindungen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Ruthenium- und Osmiumsalzen.

1) Thioharnstoff gibt mit Ru-Salzen (loc. cit.) in saurer Lösung beim Erwärmen eine intensive Blaufärbung. Hierzu sei bemerkt, daß die Ru- und Os-Reaktionen mit Thioharnstoff nicht nur mit konzentrierter Salzsäure, sondern auch mit Eisessig eintreten, wenn auch langsamer. Bei Zugabe von Zinnchlorür tritt geringe Farbvertiefung der Os-Reaktion ein. Gibt man Ammoniak im Ueberschuß hinzu, so schlägt die Farbe der Ru-Lösung nach rosa um. Auf Ansäuern tritt wieder Blaufärbung ein. Die Farblösungen sind mit Aether nicht ausschüttelbar. Die Os-Farbreaktion wird von Ammoniak nicht verändert.

2) N—mono—Methylthioharnstoff

$$CH_3NH—C(S)—NH_2$$

gibt in salzsaurer Lösung mit Ru-salzen bei Kochen eine tiefblaue Färbung, die mit Ammoniak rosa wird. Nicht mit Aether ausschüttelbar.

Erfassungsgrenze: 0,08 γ.

Mit Osmiumsalzen erfolgt keine Reaktion. Löst man aber diese Verbindung in salzsaurem Zinnchlorür, oder gibt zur sauren Lösung Zinnchlorür, so entsteht eine tiefrote Färbung der Osmiumverbindung (Nach kurzem Erwärmen). Bei NH_3-Zugabe fällt Stannohydroxyd, welches aber bei erneutem Ansäuern unter Bildung der roten Farblösung wieder verschwindet. Mit OsO_4 erfolgt die Reaktion schon sofort in der Kälte. Die rote Lösung ist mischbar mit Wasser, Alkohol, Azeton, dagegen werden die blauen Lösungen der Ru-Verbindung bei Zusatz von salzsaurem Zinnchlorür rotbraun; beim Schütteln mit Chloroform sammeln sich an der Trennungsfläche rotbraune Flocken der Ru-Doppelverbindung an, dieselben sind in Aether unlöslich.

3) N—mono—Aethylthioharnstoff

$$C_2H_5NH—C(S)—NH_2$$

Diese Verbindung verhält sich wie Verbindung 2, und zeigt auch die entsprechende Os-Reaktion mit $SnCl_2$.

4) Sym. Dimethylthioharnstoff

$$CH_3NH—C(S)—NHCH_3$$

Diese Verbindung gibt ebenso wie die Monoverbindung in konz. HCl mit Rutheniumsalzen eine intensive Blaufärbung, deren Empfindlichkeit von der Größenordnung wie bei der Monoverbindung ist. Mit NH_3 erfolgt auch hier Umschlag nach rosa. Unter den gleichen Bedingungen zeigen Os-Salze keine Reaktion. Auf Zusatz von $SnCl_2$ zur salzsauren Lösung tritt die Osmiumreaktion ein wie bei Verbindung 2.

5) N,N,N'—Trimethylthioharnstoff

$$(CH_3)_2N—C(S)—NHCH_3$$

Die gelben Kristalle dieser Verbindung lösen sich farblos in konz. Salzsäure. Die Lösung gibt mit Rutheniumsalzen eine tiefrote Färbung, Ammoniak zerstört dieselbe.

Die Färbung ist mit Aether nicht ausschüttelbar. Erfassungsgrenze: 0,13 γ.

Osmiumsalze geben keine Reaktion. Bei Zinnchlorürzusatz entsteht dagegen eine orangegelbe, in Cloroform unlösliche Färbung. Die rote Ru-Lösung schlägt bei Anwesenheit von $SnCl_2$ nach orange um und ist mit organischen Solventien nicht mischbar.

6) N,N,N'N' —Tetramethylthioharnstoff

$$(CH_3)_2N—C(S)—N(CH_3)_2$$

Reagens in Eisessig gelöst, gibt beim Kochen mit Rutheniumsalzlösungen eine unbeständige, violette Färbung. Bei Gegenwart von Salzsäure ist die Färbung längere Zeit haltbar.
Erfassungsgrenze: 0,13 γ.

In Anwesenheit von Salzsäure erhält man mit Rutheniumsalzen orangefarbene Lösungen, die infolge Ersatz sämtlicher H-Gruppen durch CH_3-Gruppen schon mehr organischer Natur sind, daher auch in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich.

Osmiumsalze zeigen keine Reaktion.

7) N,N,N'S—Tetramethyl—iso—Thioharnstoff (pseudo)

$$(CH_3)_2N—C(SCH_3)=NCH_3$$

reagiert weder mit Ruthenium- noch mit Osmiumsalzen.

8) Allylthioharnstoff (Thiosinamin)

$$H_2N—C(S)—NH—CH_2—CH=CH_2$$

Reagens in konz. HCl gelöst, gibt beim Kochen mit Ru-Salzlösungen eine schmutzig-graublaue Farbe, die bald braun wird. Mit überschüssigem Ammoniak Braunfärbung unter Zersetzung der Farbe.

Die Reaktion ist nicht empfindlich.

Os-Salze geben unter obigen Bedingungen keine Reaktion, auf Zinnchlorürzusatz erhält man eine nur schwache rosa Färbung.

9) Benzoylthioharnstoff

$$C_6H_5—CO—NH—C(S)—NH_2$$

Diese Verbindung löst sich nicht vollständig in konzentrierter HCl, erst bei Zugabe von etwas Eisessig erfolgt vollständige Lösung. Beim Erwärmen mit Rutheniumsalzlösung entsteht zuerst eine blauviolette Färbung, die nach kurzem Stehen grün und trübe wird. Beim Schütteln mit Aether nimmt die wässrige Lösung einen grünblauen Ton an, Die Reaktion ist nicht empfindlich.

Osmiumsalze reagieren erst bei Zinnchlorürzusatz, wobei beim Erwärmen zuerst eine orangefarbene Lösung, nach dem Erkalten ein dicker, flockiger Niederschlag gleicher Farbe entsteht. Der Niederschlag ist in Aether löslich.

10) Di—p—Tolylthioharnstoff

Diese Verbindung und ebenso die o—Verbindung ist ebenfalls erst auf Zusatz von Eisessig in konzentrierter HCl löslich. Beim Kochen mit Ru-Salzlösung tritt Trübung und Blaufärbung ein, die mit Aether leicht ausschüttelbar ist.

11) Di—o—Tolylthioharnstoff zeigt gleiche Reaktionen wie die p—Verbindung.

Di—o—Tolylthioharnstofflösung gibt mit Os—Salzlösung und Zinnchlorür beim Erwärmen weinrote Flocken, die mit gleicher Farbe in Aether und Cloroform leicht löslich sind. (gleiches gilt für die p—Verbindung).

Mit Ru-Salzlösungen entstehen unter den gleichen Bedingungen orangefarbige Fällungen, die ebenfalls in Aether leicht löslich sind.

Während Thioharnstoff und seine Derivate mit Rutheniumsalzen blaue, Thioharnstoff mit Osmiumsalzen rote Farblösungen gibt, zeigen die Verbindungen dieser Metalle mit Thiosemicarbazid und seinen Derivaten meist umgekehrte Färbungen. (Ev. Farbvertiefung infolge Anwesenheit schwererer Molekülgruppen).

Einige besondere Reaktionen zeigt das Thiosemicarbazid.

12) Thiosemicarbazid

$$H_2N—NH—C(S)—NH_2$$

Diese Verbindung in konzentrierter Salzsäure gelöst, gibt beim Erwärmen mit Rutheniumsalzlösungen zuerst tiefrote Lösungen, die beim weiteren Kochen plötzlich grün werden. Die Färbungen werden durch Ammoniak zerstört. Läßt man die zuerst entstandene rote Lösung an der Luft stehen, so wird sie von selbst bald grün. Erfassungsgrenze: 0,14 γ.

Mit Os-Salzlösungen gibt Thiosemicarbazid in konzentrierter HCl keinerlei Färbung. Bei Zugabe von überschüssigem Ammoniak entstehen hellblaue Lösungen, die ausätherbar sind.

Diese wässrige blaue Lösung verblaßt beim Stehen an der Luft nach einigen Minuten vollkommen, kommt aber beim Schütteln wieder intensiv zum Vorschein. Dieser Vorgang läßt sich einige Male wiederholen. (Ev. Autoxydation der Lösung). Auf Salzsäurezugabe wird die Lösung gelb, bei wiederholtem Ammoniakzusatz wieder blau.

13) Monophenylthiosemicarbazid.

$$C_6H_5—NH—NH—C(S)—NH_2$$

In Eisessig gelöst gibt diese Verbindung mit Rutheniumsalzen beim Kochen intensive violette Färbung. Mit Ammoniak im Ueberschuß entsteht über grün eine braune Färbung, die mit gleicher Farbe in organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Mit Os-Salzen entsteht beim Kochen eine grasgrüne Färbung; bei NH_3-Zusatz erfolgt Abscheidung grüner Flocken, die sehr leicht löslich sind in Azeton und Chloroform. Eine nähere Prüfung dieser Flocken ergab, daß sie Osmium enthalten.

Reaktionen der folgenden drei Isomeren des Diphenylthiosemicarbazids. (Strukturformeln siehe Seite 20).

14) 1,4 — Diphenylthiosemicarbazid.

Die Eisessiglösung dieser Verbindung gibt mit Ru-Salzen beim Kochen eine intensive violette Färbung; die aber bald mißfarben wird. Bei Salzsäureanwesenheit ist die Färbung beständig. Die Färbung ist ausätherbar, doch wird die ätherische Lösung bald graublau.

Erfassungsgrenze: 0,025 γ.

Mit Os-Salzen gibt die Verbindung beim Kochen zuerst eine tiefgrüne Lösung, die bald grüne Flocken abscheidet. Dieselben sind in Aether sehr leicht löslich (jedoch tritt bald Zersetzung dieser Lösung ein), noch leichter in Azeton oder Chloroform. Aus diesem, mit Natriumsulfat getrockneten Lösungen kristallisieren bald grüne Nädelchen aus, die aber wahrscheinlich noch ein Gemisch der Ausgangssubstanz mit dem neuen Osmiumkomplexsalz darstellt.

Schmelzpunktsdepression einer Mischschmelzprobe betrug 8° (176°; 168°).

15) 2,4 Diphenylthiosemicarbazid.

Mit Rutheniumsalzen gibt diese Verbindung in eisessigsaurer Lösung beim Erwärmen intensive violette Färbung, die in Aether mit grünbrauner Färbung löslich ist. Mit Ammoniak tritt Zersetzung ein. In Gegenwart von Zinnchlorür schlägt die Ru-Färbung nach orange um.

Erfassungsgrenze: 0,017 γ.

Mit Osmiumsalzlösungen erhält man beim Kochen zuerst eine tiefgrüne Lösung, welche aber bald braun wird.

16) α—Diphenylthiosemicarbazid.

Die braunrote, sandige Substanz ist in Eisessig mit grünlicher Farbe löslich (Die Lösungen zersetzen sich bald). Beim Kochen mit Ru-Salzen gibt auch diese Verbindung intensiv violette Färbung, welche mit Wasser mischbar und in Aether löslich ist.

Erfassungsgrenze: 0,025 γ.

Osmiumreaktion: Mit Os-Salzen entsteht eine Grünfärbung, welche aber nicht sehr empfindlich ist.

17) Thiocarbohydrazid.

$$H_2N—NH—C(S)—NH—NH_2$$

Ru-Salze geben mit dieser Verbindung in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von 1 Tropfen HCl eine intensive Rotfärbung, die mit Ammoniak nicht verändert wird.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ.

Mit Os-Salzen erhält man in salzsaurer Lösung keine Reaktion, doch tritt beim Versetzen mit NH_3 im Ueberschuß Rosafärbung

---

Verbindungen 14 und 15 sind mir liebenswürdigerweise von Herrn Geh. Prof. Busch, Erlangen, Verbindungen 21 und 25 von Herrn Prof. Dubsky, Brünn, zur Verfügung gestellt worden, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

ein, die mit Salzsäure wieder verschwindet. Die Färbung ist reversibel.

18) sym. Diphenylthiocarbazid.

Die Lösungen, wie auch die Verbindung selbst sind nur kurze Zeit haltbar.

Die Eisessiglösung gibt beim Kochen mit Ru-Salzen violette Färbungen: diese gehen bei Zusatz von NH_3 über grün nach braun über und sind mit gleicher Farbe in Azeton löslich.

Mit Os-Salzen entsteht beim Kochen eine tiefgrüne Lösung, die bei Zusatz von Ammoniak zuerst kleine kristalline grüne Nadeln, dann grüne Flocken abscheiden, welche sehr leicht löslich sind in Azeton und Chloroform.

Auch diese Verbindung konnte wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Als weitere Verbindung, die diese aktive Gruppierung enthält, wurde untersucht:

19) Phenylthiohydantoinsäure.

$$HOOC—CH_2—NH—C(S)—NH_2$$

Reagens in konz. HCl reagiert mit Ru-Salzen nicht; bei Zusatz von NH_3 entsteht eine rotviolette Färbung, die aber nicht empfindlich ist.

Osmiumsalzlösungen geben in salzsaurer Lösung keine Reaktion.

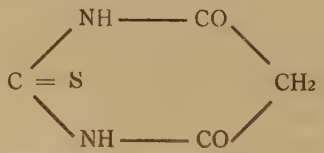
Ogburn, jun. erhielt mit dieser Verbindung in wässrigem Alkohol mit Osmiumsalzen rosa Farblösungen. (l.c.).

20) Hydrazobiscarbonthiamid[34])

Diese Verbindung reagiert weder mit Osmium- noch mit Rutheniumsalzen.

Von den zyklischen Verbindungen, welche die spezifische Gruppe enthalten, wurden folgende untersucht:

21) Aethylenthioharnstoff.

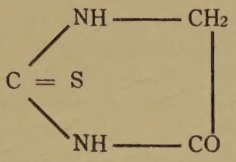


In salzsaurer Lösung gibt diese Verbindung beim Erwärmen mit Ru-Salzen tiefblaue Lösungen, in essigsaurer Lösung dagegen tritt keine Veränderung ein. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion liegt etwa in der Größenordnung wie beim Methylthioharnstoff. Wie bei jener Verbindung ist auch hier die Färbung reversibel, denn bei Ammoniakzugabe schlägt die Farbe nach rosa um, während sie bei erneuter Säurezugabe wieder blau wird. Die Färbungen sind nicht ausätherbar.

Gibt man zur salzsauren Lösung dieses Harnstoffs einige Tropfen Zinnchlorürlösung, so erhält man jetzt beim Erwärmen mit Os-Salzen eine Fällung von kleinen, gelben Kristallnadeln; beim

erneutem Erwärmen werden sowohl Lösung, wie auch die Kristallnädelchen rot und sind dann mit gleicher Farbe in Azeton leicht löslich. Wenn viel Os-Salz zugegen ist, so erscheinen Lösung und Kristalle tief braun.

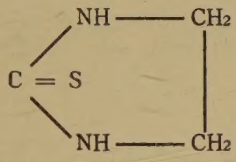
22) Thiobarbitursäure.



in Eisessiglösung in Gegenwart von etwas HCl erhält man beim Kochen mit Ru-Salzlösung violette Färbung; bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht eine Blaufärbung.
Erfassungsgrenze: 0,3 γ.

Mit Os-Salzen erhält man erst bei Zinnchlorürzugabe tieforange gefärbte Lösungen, die in Aether unlöslich sind.

23) Thiohydantoin.



Die schwach gelbe, salzsaure Lösung wird beim Erwärmen mit Ru-Salzen rosarot. Bei Zugabe von NH_3 tritt Vertiefung der Färbung ein. Reaktion ist nicht empfindlich. Os-Salze zeigen keine Reaktion.

24) Dithiourazol (Konstitution s. Seite 21).

Diese Verbindung ist unlöslich in Eisessig; in salzsaurer Lösung zeigt sie weder mit Ruthenium- noch Osmiumsalzen Farbreaktionen.

Erwärmt man wässrige Ru-Salzlösung mit etwas festem Dithiourazol, so tritt Blaufärbung auf, die mit Wasser mischbar ist und nach Zusatz von Ammoniak Verfärbung erfährt.

Die ammoiakalische Lösung des Reagens gibt mit Rutheniumsalzlösungen beim Erwärmen intensiv rote Lösungen.
Erfassungsgrenze: 0,8 γ.

Osmiumsalzlösungen zeige keine Reaktion.

25) Phenylsulfocarbizin (Konstitution Seite 20/21).

In Eisessiglösung erhält man mit Rutheniumsalzen beim Erwärmen rote Lösungen, die bei Ammoniakzusatz eine schwach blaue Trübung erfahren. Die Färbung ist nicht ausätherbar.

Zusammenfassung:

1) Es wurde der Nachweis geführt, daß zur Komplexbildung neigende organische Verbindungen mit der Gruppe C = S, die beidseitig an N gebunden ist, wie z. B. bei den Derivaten des Thiocarbamids unter bestimmten Bedingungen, rutheniumspezifisch

sind und Farbenreaktionen geben, die sich mikroanalytisch verwerten lassen.

2) Die Spezifität des Rubeanwasserstoffs in saurer Lösung für Ru, Pt, Pd wurde gezeigt. In salzsaurer Lösung ist Rubeanwasserstoff ein streng spezifisches und höchst empfindliches Reagens für Rutheniumsalze; es entstehen tiefblaue Farblösungen. Die unter gleichen Bedingungen entstehende Palladiumrubeatfällung, die in Form gut kristallisierender Nädelchen ausfällt, eignet sich gut zur mikrochemischen Palladiumbestimmung.

3) Mittel und Wege zur Einschränkung der allgemeinen Reaktionsfähigkeit des Diphenylthiocarbazons, insbesondere zum mikrochemischen Nachweis und kolorimetrischer Bestimmung kleinster Quecksilbermengen, wurden gezeigt.

4) Reaktion des Diphenylthiocarbazons mit festen Schwermetallen, deren Oxyden, Carbonaten, Sulfiden wurde festgestellt.

Es sei mir hier gestattet, Herrn Prof. Dr. Wölbling für die freundliche Hilfsbereitschaft und stets wohlwollendes Interesse an meiner Arbeit zu danken.

Lebenslauf.

Bin am 19. 11. 1911 zu Kolomea (Polen) geboren, seit meinem ersten Lebensjahr in Berlin.

Schulbesuch: zuerst ein halbes Jahr Volksschule, dann dreijähriger Besuch der Vorschule des Kaiser-Friedrich-Realgymnasiums zu Berlin-Neukölln, wo ich dann nach neunjährigem Besuch dieses Gymnasiums im Oktober 1930 daselbst die Reifeprüfung bestand. Das gesamte Chemiestudium absolvierte ich an der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg, war jedoch an der Berliner Friedrich-Wilhelmsuniversität immatrikuliert. Von Wintersemester 1930 bis einschließlich Wintersemester 1932/33 absolvierte ich 5 Semester. Durch den Tod meines Vaters im Anfang 1933 war ich gezwungen, das Studium für ein Jahr zu unterbrechen, in welcher Zeit ich kaufmännisch tätig war. Seit Sommersemester 1934 habe ich das Studium wieder aufgenommen. Die Verbandsexamina bestand ich an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg.

Besonderen Dank spreche ich Herrn Rabb. Dr. Galliner und Herrn Rosenblatt aus, die mir die Drucklegung dieser Arbeit ermöglicht haben.